

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-040090

(43)Date of publication of application : 13.02.2001

(51)Int.CI.

C08G 75/02
C08K 5/5425
C08K 5/5435
C08K 5/544
C08L 81/02

(21)Application number : 2000-010395

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 19.01.2000

(72)Inventor : FURUSAWA TAKASHI
YOSHINO YASUYUKI
FUJIWARA MAKOTO

(30)Priority

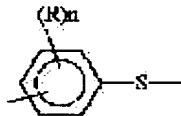
Priority number : 11141419 Priority date : 21.05.1999 Priority country : JP

(54) POLYARYLENE SULFIDE, ITS PRODUCTION AND POLYARYLENE SULFIDE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high-molecular weight polyarylene sulfide(PAS) having many functional groups having reactivity with an acid or an alkali and useful as a material, etc., for molding processing of electrical components, etc., by carrying out a reaction of a specific amide compound with a specified aromatic compound and a sulfidation agent.

SOLUTION: This polyarylene sulfide(PAS) has a structure of the formula (R is H, a 1-18C alkyl group or a functional group exhibiting reactivity with an acid or an alkali; n is 0-4) as a repeating unit and 400-1,500 poises melt viscosity at 300° C and comprises functional groups exhibiting the reactivity with the acid or the alkali in an amount so as to provide 10-50 „mol/g. The PAS is preferably obtained by hydrolyzing an alicyclic amide compound in the presence of a polyhaloaromatic compound (e.g. p-dichlorobenzene), the alicyclic amide compound, an alkali metal hydroxide and water and then carrying out a reaction while adding a sulfidation agent into the system.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-40090

(P2001-40090A)

(43)公開日 平成13年2月13日(2001.2.13)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 08 G 75/02		C 08 G 75/02	4 J 0 0 2
C 08 K 5/5425		C 08 K 5/5425	4 J 0 3 0
5/5435		5/5435	
5/544		5/544	
C 08 L 81/02		C 08 L 81/02	

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 14 頁)

(21)出願番号	特願2000-10395(P2000-10395)	(71)出願人 000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22)出願日	平成12年1月19日(2000.1.19)	(72)発明者 古沢 高志 大阪府泉大津市条南町4-17-302
(31)優先権主張番号	特願平11-141419	(72)発明者 芳野 泰之 和歌山県和歌山市園部1672-32
(32)優先日	平成11年5月21日(1999.5.21)	(72)発明者 藤原 誠 大阪府堺市波松町19
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(74)代理人 100088764 弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリアリーレンスルフィド、その製造方法、及びポリアリーレンスルフィド組成物

(57)【要約】

【課題】 高分子量で、かつ、酸又はアルカリとの反応性を有する官能基が多く、シランカップリング剤との親和性の良好な新規ポリアリーレンスルフィド、及びその製造方法、並びに成型品の韌性を飛躍的に向上させることができる新規なポリアリーレンスルフィド組成物を提供する。

【解決手段】 300℃における溶融粘度が400~1500ポイズであり、かつ、酸又はアルカリと反応性を示す官能基を10~50μmol/gなる割合で含有するポリアリーレンスルフィド。

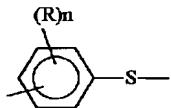
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記構造

【化1】



(式中、Rは水素原子、炭素原子数1～18のアルキル基、又は酸若しくはアルカリと反応性を示す官能基、nは0～4の整数である。)を繰り返し単位とするものであって、300℃における溶融粘度が400～1500ポイズであり、かつ、酸又はアルカリと反応性を示す官能基を10～50μmol/gなる割合で含有することを特徴とするポリアリーレンスルフィド。

【請求項2】 脂環式アミド化合物、ポリハロ芳香族化合物、及びスルフィド化剤とを反応させるポリアリーレンスルフィドの製造方法において、

工程1：ポリハロ芳香族化合物、脂環式アミド化合物、アルカリ金属水酸化物及び水の存在下、前記脂環式アミド化合物を加水分解させ、

工程2：次いで、スルフィド化剤を系内に加え乍ら反応させる

ことを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法。

【請求項3】 工程2の反応を、系内の水分量が、使用した脂環式アミド化合物の1モルに対して、0.02～0.5モルなる割合となるように脱水し乍ら行う請求項2記載の製造方法。

【請求項4】 工程1で用いるアルカリ金属水酸化物の使用量が、使用するスルフィド化剤1モルに対して、0.01～1モルとなる割合である請求項2又は3記載の製造方法。

【請求項5】 脂環式アミド化合物、ジハロ芳香族化合物、及びスルフィド化剤とを反応させるポリアリーレンスルフィドポリマーの製造において、

工程1：脂環式アミド化合物とジハロ芳香族化合物を含む混合物にスルフィド化剤を連続ないし断続的に加えながら、かつ、系内の水分量を該脂環式アミド化合物1モルに対して0.01～0.3モルの範囲を維持するよう

に反応を行い、
工程2：次いで、反応系内にアルカリ金属水酸化物を添加して更に反応を行う、ことを特徴とするポリアリーレンスルフィドポリマーの製造方法。

【請求項6】 工程1の反応をジハロ芳香族化合物の転化率が90%以上となるまで行う請求項5記載の製造方法。

【請求項7】 脂環式アミド化合物の使用量が、含水スルフィド化剤1モルあたり1.0～6モルとなる範囲である請求項5または6記載の製造方法。

【請求項8】 工程1で使用するスルフィド化剤とし

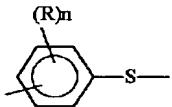
て、含水スルフィド化剤を用い、かつ、系内の水分量を該脂環式アミド化合物1モルに対して0.05～0.5モルの範囲を維持するように系内の水分を除去しながら反応を行う請求項5、6又は7に記載の製造方法。

【請求項9】 工程1において、含水スルフィド化剤導入終了後、さらに反応系内の水分量を該脂環式アミド化合物1モルに対して0.05モル以下となる範囲に維持しながら反応を継続する請求項8記載の製造方法。

【請求項10】 工程2で加えるアルカリ金属水酸化物の量が、工程1で系内に導入したスルフィド化剤1モルに対して0.01～0.5モルとなる割合である請求項5～9のいずれか1つに記載の製造方法。

【請求項11】 下記構造

【化2】



(式中、Rは水素原子、炭素原子数1～18のアルキル基、又は酸若しくはアルカリと反応性を示す官能基、nは0～4の整数である。)を繰り返し単位とするものであって、300℃における溶融粘度が400～1500ポイズであり、かつ、酸若しくはアルカリと反応性を示す官能基を10～50μmol/gなる割合で含有するポリアリーレンスルフィドと、シランカップリング剤とを必須成分とすることを特徴とするポリアリーレンスルフィド組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、比較的分子量が高く且つ樹脂構造中に酸又はアルカリと反応性を有する官能基を多く有するポリフェニレンスルフィド、およびその製造方法、並びにこれらの構造的特徴によりシランカップリング剤と併用して韌性に代表される機械的強度を飛躍的に改善でき、電気電子部品や自動車部品等の成型品に幅広く利用できるポリフェニレンスルフィド組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリフェニレンスルフィドに代表されるポリアリーレンスルフィドは、耐熱性、耐薬品性等に優れ、電気電子部品や自動車部品等の成型品に幅広く利用されている。しかしながら、ポリアリーレンスルフィドは、一般に韌性が低く非常に脆いという欠点を有している。

【0003】 そこで、例えば特開平6-237131号公報には、有機極性溶媒及びポリハロ芳香族化合物を含む混合物中にアルカリ金属水硫化物及び／またはアルカリ金属硫化物からなる含水スルフィド化剤を反応混合物から水が除去され得る速度で導入して反応を行うことによって、高分子量かつ直鎖状のポリアリーレンスルフィ

ドを製造し、ポリアリーレンスルフィドの韌性を改善する技術が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記特開平6-237131号公報の方法によって得られるポリアリーレンスルフィドは、分子量が高く韌性が多少改善されるものの、未だ十分でなものではなかった。また、ポリアリーレンスルフィドの韌性を改善する為に、シランカップリング剤で変成する方法も知られているが、前記特開平6-237131号公報の方法によって得られるポリアリーレンスルフィドは、分子量は高められるものの、酸又はアルカリとの反応活性点が少ないためシランカップリング剤等のカップリング剤で変性することが困難であり、結局、実用的な韌性が得られないものであった。

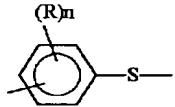
【0005】本発明が解決しようとする課題は、高分子量で、かつ、酸又はアルカリと反応性を有する官能基数が多く、シランカップリング剤との親和性の良好な新規ポリアリーレンスルフィド、及びその製造方法、並びに成型品の韌性を飛躍的に向上させることができる新規なポリアリーレンスルフィド組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、シランカップリング剤との併用により優れた性能を発現し得るポリアリーレンスルフィドが得られることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明は、下記構造

【化3】



(式中、Rは水素原子、炭素原子数1～18のアルキル基、又は酸若しくはアルカリと反応性を示す官能基、nは0～4の整数である。)を繰り返し単位とするものであって、300℃における溶融粘度が400～1500ポイズであり、かつ、酸又はアルカリと反応性を示す官能基を10～50μmol/gなる割合で含有することを特徴とするポリアリーレンスルフィド。

【0008】脂環式アミド化合物、ポリハロ芳香族化合物、及びスルフィド化剤とを反応させるポリアリーレンスルフィドの製造方法において、

工程1：ポリハロ芳香族化合物、脂環式アミド化合物、アルカリ金属水酸化物及び水の存在下、前記脂環式アミド化合物を加水分解させ、

工程2：次いで、スルフィド化剤を系内に加え乍ら反応させることを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法、

【0009】脂環式アミド化合物、ジハロ芳香族化合物

とスルフィド化剤とを反応させるポリアリーレンスルフィドポリマーの製造において、

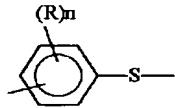
工程1：脂環式アミド化合物とジハロ芳香族化合物を含む混合物にスルフィド化剤を連続ないし断続的に加えながら、かつ、系内の水分量を該脂環式アミド化合物1モルに対して0.01～0.3モルの範囲を維持するよう

に反応を行い、
工程2：次いで、反応系内にアルカリ金属水酸化物を添加して更に反応を行うことを特徴とするポリアリーレンスルフィドポリマーの製造方法、および、前記ポリアリーレンスルフィドと、シランカップリング剤とを必須成分とすることを特徴とするポリアリーレンスルフィド組成物に関する。

【0010】本発明のポリアリーレンスルフィドは、ポリハロ芳香族化合物の構造に起因する各種の分子構造を有するものであって、既述の通り高分子量であるにも係わらず酸又はアルカリと反応性を示す官能基が多い、という構造的特徴を有している。この特徴に起因してシランカップリング剤との併用による韌性向上といふこれまでにない顕著な効果を奏するものである。

【0011】具体的には、下記構造式

【化4】



(式中、Rは水素原子、炭素原子数1～18のアルキル基、又は酸若しくはアルカリと反応性を示す官能基、nは0～4の整数である。)を繰り返し単位とするものであって、300℃における溶融粘度が400～1500ポイズであり、かつ、酸又はアルカリと反応性を示す官能基を10～50μmol/gなる割合で含有するポリアリーレンスルフィド（以下、「本発明のPAS」と略記する）である。

【0012】ここで、「酸又はアルカリと反応性を示す官能基」とは、具体的には、酸処理後にアルカリと反応性を示す官能基をいい、その量は以下の方法によって測定できる。

【0013】即ち、測定の対象物たる重合体10gを1mol/lの塩酸10mlを加え攪拌し、その後、ろ過する。次いで、塩酸が検出されなくなる（硝酸銀溶液を添加して白濁しなくなる）まで水洗を繰り返す。得られた重合体を再度蒸留水に分散させそこに1mol/l水酸化ナトリウム10mlを加えて攪拌しする。攪拌後ろ過し、水酸化ナトリウムが検出されなくなる（フェノールフタレイン溶液を添加して赤色化しなくなる）まで水洗を繰り返す。水洗で用いたろ液を全て回収し、該ろ液中の水酸化ナトリウムを塩酸で滴定し、消費された水酸化ナトリウム量を求め、その消費水酸化ナトリウムのモル数が当該重合体中に含まれる当該官能基数のモル数と

なる。

【0014】また、本発明のPASは、酸若しくはアルカリと反応性を示す官能基が $10\text{ }\mu\text{mol/g}$ 未満であつては、韌性の改善効果が図れず、また、 $50\text{ }\mu\text{mol/g}$ を上回る場合には成形性が低下するという問題を生ずる。

【0015】酸又はアルカリと反応性を示す官能基は、具体的構造は特定されるものではないが、特に脂環式アミド化合物が加水分解した構造であるカルボキシアルキルアミノ基が含まれていることが本発明の効果が顕著となる点から好ましく、具体的には、カルボキシアルキルアミノ基を本発明のPAS中 $10\sim50\text{ }\mu\text{mol/g}$ の範囲で含有していることが好ましい。また、このカルボキシアルキルアミノ基に代表されるカルボキシル基は、金属塩を形成していてもよい。

【0016】本発明においては、酸又はアルカリと反応性を示す官能基のうち、上記カルボキシル基又はその金属塩の含有量は具体的には以下の方法で測定することができる。即ち、重合体 10 g を少量のメタノールで湿潤させ、そこに 100 ml の水を加えてスラリー化した。そこに希塩酸 5 ml を加えて、スラリーを酸性にした。次に濾過を行い、ろ液中に塩酸が検出されなくなるまで水で洗浄を繰り返し、乾燥を行った重合体をプレス機でディスク状にプレスし、製顕微FT-IR装置で測定を行い、これら吸収のうち 2666 cm^{-1} の吸収に対する 1700 cm^{-1} の吸収の相対強度を求め、その一方、標準物質としてp-クロロフェニル酢酸を所定量添加してFT-IR測定を行い、添加量に対する上述した吸収の相対強度求めることにより検量線を作成し、該検量線から上記重合体のカルボキシル基又はその金属塩の含有量を求めることができる。

【0017】また、本発明のPASは、前記構造式で示される構造を繰り返し単位とするものであるが、その全てが当該構造で構成されていてもよいし、また、その一部を前記したポリハロ芳香族化合物として、ジハロベンゼンの他の化合物を一部併用して得られる構造であっても、或いは、2種以上のジハロベンゼンを併用してもよいが、本発明においては既述の通り、p-ジハロベンゼンを70モル%以上、好ましくは90モル%以上、更に好ましくは99モル%以上の割合で用いることが韌性改善効果に優れる点から好ましい。

【0018】この様な本発明のPASの製造方法としては、特に制限されるものではないが、具体的には、以下の方法①及び方法②が目的とする分子構造のPASが容易煮えられる点から好ましい。

【0019】[方法①] 脂環式アミド化合物、ポリハロ芳香族化合物、及びスルフィド化剤とを反応させるポリアリーレンスルフィドの製造方法において、工程1：ポリハロ芳香族化合物、脂環式アミド化合物、アルカリ金属水酸化物及び水の存在下、前記脂環式アミ

ド化合物を加水分解させ、

工程2：次いで、スルフィド化剤を系内に加え乍ら反応させる方法。

【0020】[方法②] 脂環式アミド化合物、ジハロ芳香族化合物とスルフィド化剤とを反応させるポリアリーレンスルフィドポリマーの製造において、

工程1：脂環式アミド化合物とジハロ芳香族化合物を含む混合物にスルフィド化剤を連続ないし断続的に加えながら、かつ、系内の水分量を該脂環式アミド化合物1モルに対して $0.01\sim0.3$ モルの範囲を維持するよう10に反応を行い、

工程2：次いで、反応系内にアルカリ金属水酸化物を添加して更に反応を行う方法。

【0021】以下、方法①、及び方法②をこの順に詳述する。先ず、方法①は、脂環式アミド化合物、ポリハロ芳香族化合物、及びスルフィド化剤とを反応させるポリアリーレンスルフィドの製造方法において、先ず工程1としてポリハロ芳香族化合物、脂環式アミド化合物、アルカリ金属水酸化物及び水の存在下、前記脂環式アミド化合物を加水分解させ、次いで、工程2としてスルフィド化剤を系内に加え乍ら反応させる方法である。

【0022】即ち、工程1において脂環式アミド化合物を工程2の前に予めアルカリ金属水酸化物存在下に加水分解しておくことにより、目的とするポリアリーレンスルフィドの酸又はアルカリと反応性を示す官能基数を高められ、シランカップリング剤との併用による韌性向上を図ることが可能となる。

【0023】この工程1で用いるアルカリ金属水酸化物の使用量は、特に制限されないが使用するスルフィド化剤の1モルに対して、 $0.01\sim1$ モル%となる割合であることが、本発明の効果が顕著なものとなる点から好ましい。

【0024】また、アルカリ金属水酸化物と水は、アルカリ金属水溶液として用いることができ、その濃度は $10\sim50$ 重量%となる範囲が好ましい。この際、使用する水は、蒸留水、イオン交換水等、反応を阻害するアニオニやカチオン等を除いた水が好ましい。

【0025】ここで、脂環式アミド化合物としては、N-メチルピロリドン(NMP)、N-シクロヘキシリピロリドン(NCP)、N-メチルカプロラクタム等が挙げられる。なかでも、アルカリ金属水酸化物との反応性が良好である点からN-メチルピロリドン(NMP)が好ましい。

【0026】方法①において、脂環式アミド化合物は反応溶媒としても機能するものである。その使用量は、使用する溶媒の種類及び系内の溶媒に対する水分量によつても異なり、特に制限されるものではないが、均一な重合反応が可能な反応系の粘度を保持すること、また、ある程度の生産性を維持するためには、重合に用いるスルフィド化剤中の硫黄源1モル当り $1.0\sim6.0$ モルと50

なる範囲であることが好ましい。また、生産性を更に高めるには、スルフィド化剤中の硫黄源1モル当たり1.0～4.0モルの範囲が好ましく、更に重合に用いるスルフィド化剤中の硫黄源1モル当たり1.2～3.5モルなる範囲が最も好ましい。

【0027】アルカリ金属水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等が挙げられるが、これらはそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。上記アルカリ金属水酸化物の中では水酸化リチウムと水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムが好ましく、特に水酸化ナトリウムが脂環式アミド化合物の加水分解が容易である点から好ましい。また、上記アルカリ金属水酸化物は、無水物、水和物、水溶液のいずれを用いてもよいが、前記した通り有機極性溶媒へ溶解し易くするために水溶液の形で用いる方が好ましい。

【0028】工程1で用いるポリハロ芳香族化合物は、特に制限されるものではないが、例えばp-ジハロベンゼン、m-ジハロベンゼン、o-ジハロベンゼン、1,2,3-トリハロベンゼン、1,2,4-トリハロベンゼン、1,3,5-トリハロベンゼン、1,2,3,4-テトラハロベンゼン、1,2,3,5-テトラハロベンゼン、1,2,4,5-テトラハロベンゼン、2,5-ジハロトルエン、1,4-ジハロナフタリン、1-メトキシ-2,5-ジハロベンゼン、4,4'-ジハロビフェニル、3,5-ジハロ安息香酸、2,4-ジハロ安息香酸、2,5-ジハロニトロベンゼン、2,4-ジハロニトロベンゼン、2,4-ジハロアニソール、p,p'-ジハロジフェニルエーテル、4,4'-ジハロベンゾフエノン、4,4'-ジハロジフェニルスルホン、4,4'-ジハロジフェニルスルホキシド、4,4'-ジハロジフェニルスルフィド等が挙げられる。

【0029】これらのなかでも、p-ジハロベンゼン、m-ジハロベンゼン、4,4'-ジハロベンゾフエノンおよび4,4'-ジハロジフェニルスルホンが好ましく、特にp-ジハロベンゼン、m-ジハロベンゼンが好ましい。

【0030】ここで、p-ジハロベンゼン、m-ジハロベンゼン等のジハロベンゼンは、芳香環上の置換基として炭素原子数1～18のアルキル基を有するものも好ましく使用できる。また、上記の各ポリハロ芳香族化合物中のハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子であることが好ましい。

【0031】また、ジハロ芳香族化合物の適当な選択組合せによって2種以上の異なる反応単位を含む共重合体を得ることもできる。具体的組み合わせは特に制限されるものでなく、上記したものの中から任意に選択した2種以上のものを適宜組み合わせることができるが、具体的には、p-ジクロルベンゼンと4,4'-ジクロルベンゾフエノン又は4,4'-ジクロルフェニルスルホン

と組み合わせて使用することが韌性のみならず、その他の機械的強度の向上を図ることができる点から好ましい。

【0032】また、p-ジハロベンゼンをその1成分としてジハロ芳香族化合物を2種以上用いる場合には、該ポリハロ芳香族化合物中p-ジハロベンゼンを70モル%以上、好ましくは90モル%以上、更に好ましくは99モル%以上の割合で用いることが韌性改善効果に優れる点から好ましい。

【0033】このポリハロ芳香族化合物の使用量は使用するスルフィド化剤中の硫黄源1モル当たり0.8～1.3モルの範囲が望ましく、特に0.9～1.10モルの範囲が物性の優れたポリマー、即ち、より高分子量のポリアリーレンスルフィドが得られる点から好ましい。

【0034】尚、この工程1においては、生成重合体の末端を形成させるため、あるいは重合反応ないし分子量を調節するためにポリハロ芳香族化合物と共にモノハロ化合物を併用してもよい。

【0035】工程1における反応条件としては、開放系又は密閉系の何れでもよいが、不活性ガス存在下に、密閉系で反応させ、引き続き工程2の反応を行うことが生産性が良好となる点から好ましい。温度条件としては、特に制限されないが、100～230℃の範囲であることが好ましく、また、この際系内の水分量は、使用した脂環式アミド化合物の1モルに対して0.01～0.5モルとなる割合まで脱水させることが好ましい。尚、ここで使用した脂環式アミド化合物の1モルに対して0.01～0.5モルとなる割合とは、系内に存在する脂環式アミド化合物の総量を基準にするのではなく、仕込み時に使用した脂環式アミド化合物の総量を基準にした際のその1モルに対する系内の水分量をいう。

【0036】次に、工程2として、スルフィド化剤を系内に加え乍ら反応を行う。ここで使用し得るスルフィド化剤としては、特に制限されるものではないが、アルカリ金属硫化物若しくはその含水物又はアルカリ金属水硫化物若しくはその含水物が挙げられ、これらは夫々単独で或いは水溶液として系内に加えることができる。

【0037】前記アルカリ金属硫化物又はその含水物としては、例えば、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウムおよび硫化セシウム、又はこれらの水和物等が挙げられるが、これらはそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。また、上記アルカリ金属硫化物は無水物を用いる場合には、水溶液として使用してもよい。上記アルカリ金属硫化物の中では硫化ナトリウムと硫化カリウムが好ましく、特に硫化ナトリウムが好ましい。これらアルカリ金属硫化物は、アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属塩基、硫化水素とアルカリ金属塩基とを反応させることによって得られるが、反応系外で調製されたものを用い

てもかまわない。

【0038】また、アルカリ金属水硫化物又はその含水物としては、例えば水硫化リチウム、水硫化ナトリウム、水硫化カリウム、水硫化ルビジウム及び水硫化セシウム、またはこれらの水和物等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。これらアルカリ金属水硫化物の中では水硫化ナトリウムと水硫化カリウムが好ましく、特に水硫化ナトリウムが好ましい。なお、この調整の際、アルカリ金属硫化物、アルカリ金属水硫化物中に微量存在する不純物を除去するためにアルカリ金属塩基を少量過剰に加えてもさしつかえない。

【0039】また、アルカリ金属水硫化物は、硫化水素とアルカリ金属塩基とを反応させることによっても得られるが、反応系外で事前に調製された物を用いてもかまわない。アルカリ金属塩基としては、例えば、アルカリ金属水酸化物があげられる。アルカリ金属水酸化物としては、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等が挙げられるが、これらはそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。上記アルカリ金属水酸化物の中では水酸化リチウムと水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムが好ましく、特に水酸化ナトリウムが好ましい。尚、この調整の際、アルカリ金属硫化物、アルカリ金属水硫化物中に微量存在する不純物を除去するためにアルカリ金属塩基を少量過剰に加えてもさしつかえない。

【0040】工程2において用いるスルフィド化剤は、前記したとおり、スルフィド化剤単独で或いは水溶液として使用することができるが、本発明においては、液状であること、具体的には水溶液として用いることが、系内への導入が容易で、また、反応速度が高まる点が好ましく、よって、事前に無水物、含水物を、蒸留水、イオン交換水等、反応を阻害するアニオンやカチオン等を除いた水と水溶液を調整するか、或いは、含水物を加熱溶融して水溶液化した用いることが好ましい。

【0041】工程2における反応は、工程1においてポリハロ芳香族化合物、脂環式アミド化合物、アルカリ金属水酸化物及び水の存在下、前記脂環式アミド化合物を加水分解させた反応液、望ましくは120～200℃に加熱処理して系内を乾燥させた後、前記スルフィド化剤を加え乍ら反応させるものであるが、この際、系内の水分量を、工程1で使用した脂環式アミド化合物の1モルに対して0.01～0.5モルとなる範囲に維持し乍ら反応を行うことが好ましい。即ち、水分量が0.01モル%以上の範囲においては、ポリアリーレンスルフィド中の酸又はアルカリとの反応性を示す官能基数が高まり、その一方、0.5モル%以下の範囲では、反応速度が高まってポリアリーレンスルフィドの分子量が高まる。尚、ここで、系内の水分量は、系内に現に存在する

脂環式アミド化合物の総量を基準にするのではなく、工程1の仕込み時に使用した脂環式アミド化合物の総量を基準にした際のその1モルに対する系内の水分量をいう。

【0042】即ち、本発明においては、スルフィド化剤を水溶液として系内に導入すると共に、仕込み脂環式アミド化合物に対する系内の水分量が0.01～0.5モル%を維持する様、脱水しながら反応を行うことにより、生成物の酸又はアルカリとの反応性を示す官能基数を高く維持し乍ら、分子量を飛躍的に高めることが可能となる。

【0043】尚、ここで系内の水分量は、反応終点まで0.01～0.5モルなる条件を維持する必要はなく、具体的には、ジハロ芳香族化合物の転化率が50%になるまで、好ましくは70%になるまで当該水分量の範囲を維持することが好ましい。

【0044】ここで、ジハロ芳香族化合物の転化率とは、次の式で表されるものである。

$$\text{転化率} (\%) = (\text{仕込量} - \text{残存量}) / \text{仕込量} \times 100$$

【0045】また、系内の水分量を前記範囲に維持するには、スルフィド化剤の水溶液の濃度や添加速度、反応温度、脱水条件を適宜選択すればよい。

【0046】即ち、スルフィド化剤の水溶液は、その濃度が20～80重量%であることが好ましい。

【0047】この際の工程2の反応条件は特に制限されるものではないが、200～300℃、好ましくは210～280℃、更に好ましくは215～260℃の温度にて脱水を行い乍ら反応させることが好ましい。また、本発明においてはスルフィド化剤添加終了後も系内の前記水分量が完全に消失するまで、当該温度条件を維持し乍ら反応させてもよい。ここで、工程1及び工程2を一定温度で行なってもよいし、また、段階的に温度を上げて反応を行ってもよいし、あるいは連続的に温度を変化させて反応を行ってもよい。

【0048】また、スルフィド化剤の添加の速度は特に制限されるものではないが、系内の水分量が前記範囲を維持できる速度で添加することが好ましい。

【0049】工程2において、系内の前記水分量を維持するための脱水方法としては、特に制限されるものでなく、反応系の温度、圧力のコントロールによって行うことができるが、具体的には、水、溶媒、ポリハロ芳香族化合物の各蒸気圧曲線によりコントロールすべき温度、圧力を類推し、その圧力、温度条件に設定することによって所望の系内水分量に調節する方法が挙げられる。

【0050】次に方法②の製造方法は、脂環式アミド化合物、ジハロ芳香族化合物及びスルフィド化剤とを反応させるPASの製造方法において、まず工程1として脂環式アミド化合物中で、前記ジハロ芳香族化合物とスルフィド化剤とを、系内の水分量を該脂環式アミド化合物1モルに対して、0.01～0.3モルの範囲を維持す

るよう¹⁰に反応させることにより高分子量のPASを得、工程2でアルカリ金属水酸化物を添加することにより前記脂環式アミド化合物を加水分解させ、その加水分解物と工程1で得られている高分子量PASとを継続して置換反応させることにより目的とする高分子量で、かつ、分子構造中に酸又はアルカリと反応性を有する基、好ましくはカルボキシル基又はそのアルカリ金属塩が導入され、官能基数が高められるものである。

【0051】ここで、工程1の重合時、系内に存在させるべき水分は、上記の通り、系内の水分量を該脂環式アミド化合物1モルに対して、0.01～0.5モルの範囲である。即ち、0.5モルを超える場合は、加水分解反応などを併発し、その一方、0.01を下回る場合には、反応速度が著しく遅くなるといった問題が生じる。従って、方法②の工程1の重合反応においては、反応系内に存在すべき水分量は、ジハロ芳香族化合物の転化率が70%以上になるまで、脂環式アミド化合物1モル当たり0.01～0.5モル、好ましくは0.05～0.2モルとなる範囲に調整し、その後、スルフィド化剤導入終了後においては、脂環式アミド化合物1モル当たり0.1モル以下、好ましくは0.05モル以下の範囲とすることが好ましい。

【0052】方法②の工程1において用いられるスルフィド化剤としては、方法①で例示したものが何れも使用できるが、方法②においては、脂環式アミド化合物を加水分解に十分な水分が系に加えられる必要がある一方で、PASの高分子量化の点からは系内の水分量は必要最小限に調整する必要がある。前記加水分解に要する水分を導入するためには、例えば、スルフィド化剤導入前に系内に水を加えておくか、スルフィド化剤の無水物を導入するか、或いは系内を十分乾燥しそこへスルフィド化剤の水溶液を滴下する方法などが挙げられるが、本発明の方法②においては、水分量の調整が容易な点から系内を十分乾燥しそこへスルフィド化剤の水溶液を滴下する方法が好ましい。

【0053】即ち、スルフィド化剤を液状で用いること、具体的には水溶液として用いることが、系内への導入が容易で、また、反応速度が高まる点が好ましい。よって、事前に無水物、含水物を、蒸留水、イオン交換水等、反応を阻害するアニオンやカチオン等を除いた水と水溶液を調整するか、或いは、含水物を加熱溶融して水溶液化した用いることが好ましい。

【0054】また、方法②の工程1で用いられる芳香族スルフィド重合体の骨格を形成すべき单量体に相当するジハロ芳香族化合物は、やはり方法①において例示したものが何れも使用できる。方法②におけるジハロ芳香族化合物の使用量は使用するスルフィド化剤中の硫黄源1モル当たり0.8～1.3モルの範囲が望ましく、特に0.9～1.1モルの範囲が物性の優れたポリマー即ち寄り高分子量のポリマーを得るのに好ましい。

【0055】なお、本発明においては、PAS生成重合体の末端を形成させるため、あるいは重合反応ないし分子量を調節するためにモノハロ化合物（必ずしも芳香族化合物でなくともよい）を併用してもよいし、また、分岐または架橋重合体を形成させるためにトリハロ以上のポリハロ化合物（必ずしも芳香族化合物でなくともよい）を併用してもよい。また、モノハロまたはポリハロ化合物の使用量は目的あるいは反応条件によっても異なるので一概に規定できないが、ジハロ芳香族化合物1モルに対して好ましくは0.1モル以下、なかでも0.05モル以下であることが好ましい。

【0056】方法②で用いる脂環式アミド化合物は、方法①において例示したものが何れも使用できるが、アルカリ金属水酸化物との反応性が良好である点からNMPが好ましい。方法②において、脂環式アミド化合物は反応溶媒としても機能せるものである。脂環式アミド化合物の使用量は、特に制限されるものではないが、使用する溶媒の種類及び系内の溶媒に対する水分量によっても異なるが均一な重合反応が可能な反応系の粘度を保持すること、また、ある程度の生産性を維持するためには、重合に用いるスルフィド化剤中の硫黄源1モル当たり1.0～6モルの範囲が好ましい。また、生産性を更に考慮すると、重合に用いるスルフィド化剤中の硫黄源1モル当たり1.0～4.0モルの範囲が好ましく、特に、1.2～3.5モルであることが好ましい。

【0057】方法②の工程1を更に、先ず、脂環式アミド化合物及びジハロ芳香族化合物を混合物し、好ましくは120℃以上に加熱し、更に好ましくは150℃以上に加熱して系内を水分を除去した後、重合反応が実質的に進行し得る温度、200～300℃、好ましくは210～280℃、更に好ましくは215～260℃の温度に脂環式アミド化合物及びジハロ芳香族化合物の混合物を加熱し、反応系内の水分量を該脂環式アミド化合物1モルに対して0.01～0.5モルの範囲にコントロールできる速度で、スルフィド化剤水溶液を導入する方法が挙げられる。尚、この際、スルフィド化剤水溶液は、含水物を加熱溶融して得られるモノであることが好ましい。

【0058】導入時間はコントロールする水分量、導入する際の温度及び圧力は、スルフィド化剤水溶液の含水率等によっても異なるので一概には規定できないが、スルフィド化剤水溶液を0.1～2.0時間、好ましくは0.5～1.0時間かけて導入することが、反応系の水分量あるいは温度等を制御しやすく、また生産性も良好となる点から好ましい。

【0059】次いで、スルフィド化剤導入後、重合混合物（溶媒、水、未反応の原料、重合体を含む）から更に水を除去し、反応系内の水分量を脂環式アミド化合物1モルに対して0.05モル以下の範囲に調整し、200～300℃、好ましくは210～280℃の温度に加熱

して0.1~40時間、好ましくは0.5~20時間、更に好ましくは1~10時間加熱する方法が好ましい。

【0060】この際、生成するPASの高分子量化の点から、反応系内の水分量を脂環式アミド化合物1モルに対して0.05モル以下に調整する時期としては、既述した通り、ジハロ芳香族化合物の転化率の転化率が70%以上となった時点、なかでも90%以上となった時点であることが好ましい。このようして最終的には、ジハロ芳香族化合物の転化率が90%以上、好ましくは95%以上になるまで重合を行う。

【0061】この工程1における水の除去方法としては、反応系の温度及び圧力をコントロールする方法が好ましい。

【0062】即ち、水、溶媒、ジハロ芳香族化合物の各蒸気圧曲線によりコントロールすべき温度及び圧力が容易に類推でき、その温度及び圧力でコントロールすれば所望の系内水分量にすることができる。

【0063】尚、この工程1における温度調整は、段階的に温度を上げていく多段階反応でもよいし、あるいは連続的に温度を変化させていく形式の反応でも構わない。

【0064】含水スルフィド化剤を水が反応混合物から除去され得る速度で導入することにより、反応系内の水分量を該脂環式アミド化合物1モルに対して0.01~0.3モルの範囲にコントロールしながら含水スルフィド化剤を導入し、更に導入終了後、反応系内の水分量を該脂環式アミド化合物1モルに対して0.1モル以下の範囲にコントロールし、ジハロ芳香族化合物の転化率が90%以上になるまで進行させる。更に工程2でアルカリ金属水酸化物を添加して反応を継続する。

【0065】方法②工程2では、工程1で得られた重合混合物に、系内に導入した含水スルフィド化剤1モルに対し0.01~0.5モルのアルカリ金属水酸化物を添加する事により行われる。添加の方法は、一旦反応温度を下げて添加しても良いが、生産性を考慮するとそのままの温度を保持しながら添加を行い重合を継続する方が好ましい。次に、方法②の工程2で用いるアルカリ金属水酸化物としては、前記したものが何れも使用できるが、中でも水酸化リチウムと水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムが好ましく、特に水酸化ナトリウムが好ましい。その添加量は、導入したスルフィド化剤1モルに対して0.01~0.3モルの範囲が好ましい。

【0066】また、添加するアルカリ金属水酸化物は、固体状態あるいは水溶液状態あるいは、別途脂環式アミド化合物中に溶解させたものを添加してもかまわない。しかし、系内の水分量が多くなると生成した高分子量PASが分解し易くなるため、固体状態で添加することが好ましい。方法②の工程2としては、系内にアルカリ金属水酸化物を添加し、200~300℃、好ましくは210~270℃の温度で0.1~40時間、好ましくは

0.1~10時間、更に好ましくは0.1~10時間加熱して重合を行う方法が、酸若しくはアルカリと反応性を示す官能基の量が多くなる点から好ましい。

【0067】以上詳述した方法①及び方法②の反応における反応装置としては、接液部がチタンあるいはクロムあるいはジルコニウム等でできた重合缶を用い、通常、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行なうことが好ましく、特に、経済性及び取扱いの容易さの面から窒素が好ましい。

【0068】次いで、方法①又は方法②で得られた重合体は、以下の1.~3.の方法によって回収できる。即ち、1. 反応終了時にまず反応混合物をそのまま、あるいは酸または塩基を加えた後、減圧下または常圧下で加熱して溶媒だけを留去し、ついで缶残固形物を水、アセトン、メチルエチルケトン、アルコール類などの溶媒で1回または2回以上洗浄し、更に中和、水洗、ろ別および乾燥する方法、及び、

2. 反応終了後、反応混合物に水、アセトン、メチルエチルケトン、アルコール類、エーテル類、ハログン化炭化水素、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素などの溶媒

(使用した重合溶媒に可溶であり、かつ少なくとも生成重合体に対しては貧溶媒であるもの)を沈降剤として添加して重合体、無機塩等の固体状生成物を沈降させ、それを濾別、洗浄及び乾燥する方法、

3. 反応終了後、反応混合物に反応溶媒(又は低分子重合体に対して同等の溶解度を有する有機溶媒)を加えて攪拌した後、ろ別して低分子量重合体を除いた後、水、アセトン、メチルエチルケトン、アルコール類などの溶媒で1回または2回以上洗浄し、その後中和、水洗、ろ別および乾燥をする方法

が挙げられる。

【0069】尚、上記1.~3.の各回収方法は、乾燥は真空下で行なってもよいし、空气中あるいは窒素のような不活性ガス雰囲気下で行なってもよい。

【0070】この様にして得られた、本発明のポリアリーレンスルフィドは、そのまま各種成形材料等に利用できるが、空気あるいは酸素富化空气中あるいは減圧化で熱処理することにより増粘させることが可能であり、必要に応じてこのような増粘操作を行なった後、各種成形材料等に利用してもよい。

【0071】この熱処理温度は処理時間によても異なるし処理する雰囲気によても異なるので一概に規定できないが、通常は180℃以上で行なうことが好ましい。熱処理温度が180℃未満では増粘速度が非常に遅く生産性が悪く好ましくない。熱処理を押出機等を用いて重合体の融点以上で溶融状態で行なっても良い。但し、重合体の劣化の可能性あるいは作業性等から、融点プラス100℃以下で行なうことが好ましい。

【0072】この様にえして得られたポリアリーレンスルフィドは、既述の通り高分子量であるにも係わらず酸

又はアルカリと反応性を示す官能基が多い、という構造的特徴を有する。

【0073】以上詳述したポリアリーレンスルフィドは、そのまま射出成形、押出成形、圧縮成形、プロー成形のごとき各種溶融加工法により、耐熱性、成形加工性、寸法安定性等に優れた成形物にすることができるが、シランカッピング剤と組み合わせて使用することにより、成型品の韌性を飛躍的に向上させることができる。

【0074】ここで使用し得るシランカッピング剤は、特に制限されるものではないが、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、エポキシシクロヘキシルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルメチルエトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0075】シランカッピング剤の使用量は、特に制限されるものではないが、成型品の韌性改善効果が顕著である点からポリアリーレンスルフィドに対して0.01~2重量%となる割合が好ましい。

【0076】また、上記したポリアリーレンスルフィドとシランカッピング剤とを併用する組成物は、更に強度、耐熱性、寸法安定性等の性能をさらに改善するために、本発明の目的を損なわない範囲で各種充填材と組み合わせて使用することもできる。

【0077】充填材としては、纖維状充填材、無機充填材等が挙げられる。纖維状充填材としては、ガラス纖維、炭素纖維、シランガラス纖維、セラミック纖維、アラミド纖維、金属纖維、チタン酸カリウム、炭化珪素、硫酸カルシウム、珪酸カルシウム等の纖維、ウォラストナイト等の天然纖維等が使用できる。また無機充填材としては、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、クレー、バイロフェライト、ペントナイト、セリサイト、ゼオライト、マイカ、雲母、タルク、アタルパルジャイト、フェライト、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ガラスピース等が使用できる。

【0078】また、成形加工の際に添加剤として本発明の目的を逸脱しない範囲で少量の、離型剤、着色剤、耐熱安定剤、紫外線安定剤、発泡剤、防錆剤、難燃剤、滑剤を含有せしめることができる。更に、同様に下記のごとき合成樹脂及びエラストマーを混合して使用できる。これら合成樹脂としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリスルフォン、ポリエーテルスルフォン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリアリーレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ四弗化エチレン、ポリ二弗化エチレン、ポリスチレン、A B S樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、液晶ポリマー等が挙げられ、エラストマーとしては、ポリオレフィン系ゴム、弗素ゴム、シリコーンゴム、等が挙げられる。

【0079】本発明の製造方法で得られるポリアリーレンスルフィド、本発明のP A S及びそれらとシランカッピング剤とを含有する組成物は、ポリアリーレンスルフィドの本来有する耐熱性、寸歩安定性等の諸性能も具備しているので、例えば、コネクタ、プリント基板及び封止成形品等の電気又は電子部品、ランプリフレクター及び各種電装品部品などの自動車部品、各種建築物、航空機及び自動車などの内装用材料、あるいはO A 機器部品、カメラ部品及び時計部品などの精密部品等の射出成形若しくは圧縮成形、若しくはコンポジット、シート、パイプなどの押出成形、又は引抜成形などの各種成形加工用の材料として、或いは纖維若しくはフィルム用の材料として有用である。

【0080】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。

【0081】(溶融粘度の測定) 各実施例及び比較例で得られた重合体の溶融粘度(η)は、高化式フロースターを用いて測定した(300°C、剪断速度100/秒、ノズル孔径0.5 mm、長さ1.0 mm)。

(韌性の評価) 各実施例及び比較例で得られた重合体の韌性は、曲げ試験により評価した。具体的には、各実施例及び比較例で得られた重合体に対して1重量%のアミノシシランカッピング剤(信越シリコーン製、K B M 603)を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて十分混合した。混合したポリマーを小型の押し出し機を用いて300°Cで溶融混練後ペレット状にした後、小型の射出成形機を用いて、厚さ2.0 mm、幅10.0 mm、長さ60.0 mmのサンプル片を作製し、このサンプル片を用いて曲げ試験を行った。曲げ試験は、スパン長30.0 mm、試験速度1.5 mm/minの速度で行った。

【0082】(酸又はアルカリと反応性を示す官能基の分析) 各実施例及び比較例で得られた重合体10 gを少量のアセトンで湿潤させ、そこに蒸留水を加えて分散させる。次に1 mol/lの塩酸10 mlを加え攪拌する。攪拌後ろ過し、塩酸が検出されなくなる(硝酸銀溶液を添加して白濁しなくなる)まで水洗を繰り返す。得られたポリマーを再度蒸留水に分散させそこに1 mol/lの水酸化ナトリウム10 mlを加えて攪拌する。攪拌後ろ過し、水酸化ナトリウムが検出されなくなる(フェノールフタレン溶液を添加して赤色化しなくなる)まで水洗を繰り返し、水洗で用いたる液を全て回収し、該る液中の水酸化ナトリウムを塩酸で滴定し、消費された水酸化ナトリウム量を求めた。

【0083】実施例1

温度センサー、冷却塔、滴下槽、滴下ポンプ、留出物分離槽を連結した攪拌翼付ステンレス製(チタンライニング)4リットルオートクレーブに

工程1：パラジクロロベンゼン（以下p-DCBと略）735.0 g（5.0モル）、N-メチル-2-ピロリドン（以下NMPと略）1240 g（12.5モル）、48%水酸化ナトリウム17 g（0.2モル）を室温で仕込み、攪拌しながら窒素雰囲気下で100℃まで30分かけて昇温し系を閉じ、更に220℃まで50分かけて昇温する。

工程2：次いで、その温度で脱水しながら、硫化ナトリウム9水和物（以下Na₂S・9H₂Oと略）1200 g（5.0モル）を120℃に加熱し33重量%水溶液としたものを、4時間かけて滴下した。滴下中の反応系の圧力は0.1 MPaであった。なお、滴下中に水と共に沸的に留出されるp-DCBは連続的にオートクレーブに返した。滴下中の留出液の分析をしたところ、水が805 g、NMP 21 gであった。Na₂S水溶液の滴下が終了した後、分離層とオートクレーブの間を遮断し（分離層とオートクレーブ本体との間のバルブを閉じ）、220℃から250まで1時間かけて昇温し、その温度で1時間保持して反応を終了した。

【0084】尚、この反応における圧力条件及び温度条件は、使用したNMP 1モルに対する系内の水分量で、常に0.2モルとなる様に設定されたものである。冷却後得られたスラリーを20リットルの水に注いで80℃で1時間攪拌した後、濾過した。このケーキを再び5リットルの湯で1時間攪拌、洗浄した後、濾過した。この操作を4回繰り返し、濾過後、熱風乾燥器で一晩（120℃）乾燥して白色の粉末状のポリマーを508 g（收率94%）得た。得られたポリマーの溶融粘度は121.0ポイズ、反応性末端基量は12.8 μmol/gであった。得られたポリマーのIRチャート図を図1に示す。このポリマーを用いて曲げ試験を行い、その結果を表1に示した。

【0085】実施例2

工程2で、添加する48%水酸化ナトリウムを83 g（1.0モル）にして、実施例1と同様に実施した（使用したNMPの1モルに対する系内の水分量は0.2モルとなる様実施）。得られたポリマー（收率93%）の溶融粘度は1040ポイズ、反応性末端基量は19.1 μmol/gであった。また、実施例1同様に曲げ試験を行い、その結果を表1に示した。

【0086】実施例3

工程2で、添加する48%水酸化ナトリウムを166 g（2.0モル）にして、実施例1と同様に実施した（使用したNMPの1モルに対する系内の水分量は0.04モル%となる様実施）。得られたポリマー（收率94%）の溶融粘度は910ポイズ、反応性末端基量は28.8 μmol/gであった。また、実施例1同様に曲げ試験を行い、その結果を表1に示した。

【0087】実施例4

工程2で、添加する48%水酸化ナトリウムを332 g（4.0モル）にして、実施例1と同様に実施した（使用したNMPの1モルに対する系内の水分量は0.2モルとなる様実施）。得られたポリマー（收率94%）の溶融粘度は720ポイズ、反応性末端基量は34.1 μmol/gであった。また、実施例1同様に曲げ試験を行い、その結果を表1に示した。

【0088】比較例1

48%水酸化ナトリウムを添加しなかったこと以外は実施例1と全く同様にして行ったところ（使用したNMPに対する系内の水分量は0.04モル%となる様実施）、得られたポリマーの溶融粘度は1460ポイズ、反応性末端基量は7.7 μmol/gであった。また、実施例1同様に曲げ試験を行い、その結果を表2に示した。

【0089】

【表1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
48%NaOH (A ‰)	0. 2	1. 0	2. 0	4. 0	0. 0
Na ₂ S·9H ₂ O (C ‰)	5. 0	5. 0	5. 0	5. 0	5. 0
A/C	0. 04	0. 2	0. 4	0. 8	0. 0
粘度 (ボイズ)	1210	1040	910	720	1460
末端基量 (μmol/g)	12. 8	19. 1	28. 8	34. 1	7. 7
曲げ強度 (Kg/cm ²)	1710	1680	1630	1600	1530
曲げ伸び (%)	7. 4	6. 9	6. 5	6. 2	5. 4

【0090】実施例 5

工程 1 における Na₂S 水溶液の代わりに NaSH·H₂O 370 g (5. 0 モル) を 120 °C に加熱し 75 重量%水溶液としたものを用いて、実施例 1 と同様に実施した (使用した NMP に対する系内の水分量は 0. 04 モル%となる様実施)。溶融粘度は 610 ボイズ、反応性末端基量は 18. 5 μmol/g であった。また、実施例 1 同様に曲げ試験を行い、その結果を表 2 に示した。

【0091】実施例 6

工程 2 で添加する 48% 水酸化ナトリウムを 417 g (3. 0 モル) として実施例 6 と同様に実施した (使用した NMP の 1 モルに対する系内の水分量は 0. 2 モル%となる様実施)。溶融粘度は 830 ボイズ、反応性末端基量は 24. 5 μmol/g であった。また、実施例 1 同様に曲げ試験を行い、その結果を表 2 に示した。

【0092】実施例 7

工程 2 で添加する 48% 水酸化ナトリウムを 417 g (5. 0 モル) として実施例 6 と同様に実施した (使用した NMP の 1 モルに対する系内の水分量は 0. 2 モル%となる様実施)。溶融粘度は 790 ボイズ、反応性末端基量は 38. 1 μmol/g であった。実施例 5 ~ 7 の結果について表 2 にまとめた。また、実施例 1 同様に曲げ試験を行い、その結果を表 2 に示した。

【0093】比較例 2

48% 水酸化ナトリウムを添加しなかったこと以外は実施例 6 と全く同様にして行った (使用した NMP の 1 モルに対する系内の水分量は 0. 2 モル%となる様実施) ところ得られたポリマーは収率が 40% と低く、溶融粘度は 70 ボイズ、反応性末端基量は 5. 3 μmol/g であった。また、実施例 1 同様に曲げ試験を行い、その結

20 果を表 2 に示した。

【0094】

【表2】

表 2

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 2
48%NaOH (A ‰)	0. 2	3. 0	5. 0	0
NaSH·H ₂ O (B ‰)	5. 0	5. 0	5. 0	5. 0
A/B	0. 04	0. 60	1. 00	-
粘度 (ボイズ)	610	830	790	70
末端基量 (μmol/g)	18. 5	24. 5	38. 1	5. 3
曲げ強度 (Kg/cm ²)	1420	1700	1570	860
曲げ伸び (%)	5. 1	7. 1	6. 3	3. 4

【0095】次いで、以下の実施例 8 ~ 12 及び比較例 3 ~ 5において、酸又はアルカリと反応性を示す官能基として、カルボキシル基又はその金属塩量を、以下の方法にて行った。

【0096】(カルボキシル基又はその金属塩量の測定) 各実施例及び比較例で得られた重合体 10 g を少量のメタノールで湿潤させ、そこに 100 ml の水を加えてスラリー化した。そこに希塩酸 5 ml を加えて、スラリーを酸性にした。次に濾過を行い、ろ液中に塩酸が検

出されなくなるまで水で洗浄を繰り返し、乾燥を行った重合体をプレス機でディスク状にプレスし、製顕微FT-IR装置で測定を行った。これら吸収のうち 2666 cm^{-1} の吸収に対する 1700 cm^{-1} の吸収の相対強度を求めた。

【0097】その一方で、比較例3で得られたPASに標準物質としてp-クロロフェニル酢酸を所定量添加してFT-IR測定を行い、添加量に対する上述した吸収の相対強度を求め、検量線を作成し、測定サンプル中のカルボキシル基及びそのアルカリ金属塩の含有量を求めた。

【0098】実施例8

温度センサー、冷却塔、滴下槽、滴下ポンプ、留出物分離槽を連結した攪拌翼付ステンレス製(チタンライニング)4リットルオートクレーブに
工程1:p-ジクロロベンゼン(以降DCBと略)73.5g(5.0モル)、N-メチル-2-ピロリドン(以降NMPと略)1980g(20.0モル)、水27.0g(1.5モル)を室温で仕込み、攪拌しながら窒素雰囲気下で100℃まで30分かけて昇温し系を閉じ、更に220℃まで60分かけて昇温した。その温度で系を開け反応系の圧力を0.1MPaに調整しながら脱水を行い系内水分量の調整を行った(この時の温度-圧力の関係より系内のNMP1モルに対する水の量は0.02モルである)。この状態の元で120℃に加熱して溶融したNa₂S・9H₂O 1200g(5.0モル)を5時間かけて滴下した。滴下中の反応系の圧力は0.1MPaに保持した。なお、滴下中は水と共に留出されるp-DCBを連続的にオートクレーブに返した。Na₂S・9H₂Oの滴下が終了した後、その圧力を保持しながら220℃から230℃まで3時間かけて昇温した(この時も滴下中と同様に水と共に留出されるp-DCBは連続的にオートクレーブに返した)。昇温終了後の温度-圧力の関係より系内のNMP1モルに対する水の量は0.01モルである。次に系を閉じその温度で3時間保持した。反応スラリーを20gサンプリングし、ガスクロマトグラフィーを用いることにより、DCBの転化率を算出したところ99%であった。

工程2:工程1終了後、水酸化ナトリウム82g(スルフィド化剤1モルに対して0.41モル)を添加し、さらにその温度で2時間保持して反応を終了した。得られた反応スラリーを20リットルの水に注いで80℃で1時間攪拌した後、濾過した。このケーキを再び5リットルの湯で1時間攪拌、洗浄した後、濾過した。この操作を4回繰り返し、濾過後、熱風乾燥器で一晩(120℃)乾燥して白色の粉末状のポリマーを得た。得られたポリマーの溶融粘度は1310ポイズ、カルボキシル基またはそのアルカリ金属塩の量は、 $34\mu\text{mol/g}$ であった。このポリマーを用いて曲げ試験を行い、その結果を表3に示した。

【0099】実施例9

工程2で添加する水酸化ナトリウムの量を48g(スルフィド化剤1モルに対して0.24モル)にした以外は実施例8と同様に実施した。DCBの転化率は工程1終了時で99%であった。得られたポリマーの溶融粘度は1150ポイズ、カルボキシル基またはそのアルカリ金属塩の量は、 $27\mu\text{mol/g}$ であった。また実施例8と同様に曲げ試験を行い、その結果を表3に示した。

【0100】実施例10

工程2で添加する水酸化ナトリウムの量を16g(スルフィド化剤1モルに対して0.08モル)にした以外は実施例8と同様に実施した。DCBの転化率は工程1終了時で99%であった。得られたポリマーの溶融粘度は1220ポイズ、カルボキシル基またはそのアルカリ金属塩の量は、 $19\mu\text{mol/g}$ であった。また実施例8と同様に曲げ試験を行い、その結果を表3に示した。

【0101】実施例11

工程1での系の圧力を0.25MPaとした以外は実施例8と同様に実施した。昇温終了後の温度-圧力の関係より系内のNMP1モルに対する水の量は0.08モルである。DCBの転化率は工程1終了時で97%であった。得られたポリマーの溶融粘度は830ポイズ、カルボキシル基またはそのアルカリ金属塩の量は、 $39\mu\text{mol/g}$ であった。また実施例8と同様に曲げ試験を行い、その結果を表3に示した。

【0102】実施例12

工程1での系の圧力を0.35MPaとした以外は実施例8と同様に実施した。昇温終了後の温度-圧力の関係より系内のNMP1モルに対する水の量は0.14モルである。DCBの転化率は工程1終了時で95%であった。得られたポリマーの溶融粘度は530ポイズ、カルボキシル基またはそのアルカリ金属塩の量は、 $44\mu\text{mol/g}$ であった。また実施例8と同様に曲げ試験を行い、その結果を表3に示した。

【0103】比較例3

工程2で水酸化ナトリウムを添加しなかった事以外は実施例8と同様にして行った。得られたポリマーの溶融粘度は1420ポイズ、カルボキシル基またはそのアルカリ金属塩は、検出できなかった。実施例8と同様に曲げ試験を行い、その結果を表4に示した。

【0104】比較例4

工程2で添加する水酸化ナトリウムの量を2g(スルフィド化剤1モルに対して0.01モル)にした以外は実施例8と同様に実施した。DCBの転化率は第1工程終了時で99%であった。得られたポリマーの溶融粘度は1340ポイズ、カルボキシル基またはそのアルカリ金属塩の量は、 $5\mu\text{mol/g}$ であった。また実施例8と同様に曲げ試験を行い、その結果を表4に示した。

【0105】比較例5

工程2で添加する水酸化ナトリウムの量を140g(ス

ルフィド化剤1モルに対して0.7モル)にした以外は実施例8と同様に実施した。DCBの転化率は第1工程終了時で99%であった。得られたポリマーの溶融粘度は230ポイズ、カルボキシル基またはそのアルカリ金属塩の量は、 $63\text{ }\mu\text{mol/g}$ であった。また実施例8

と同様に曲げ試験を行い、その結果を表4に示した。以上実施例7~12における結果を表3、比較例3~5における結果を表4に示す。

【0106】

【表3】

表 3

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
工程1終了時 H ₂ O/NMP(モル/モル)	0.01	0.01	0.01	0.08	0.14
工程1終了時 DCB転化率(%)	99	99	99	97	95
工程2添加 NaOH/Na ₂ S(モル/モル)	0.41	0.24	0.08	0.41	0.41
溶融粘度(ポイズ)	1310	1150	1220	830	530
カルボキシル基量 (μmol/g)	34	27	19	39	44
曲げ強度 (kg/cm ²)	1830	1770	1770	1740	1690
曲げ伸び(%)	7.7	7.2	7.1	7.2	7.0

【0107】

【表4】

表 4

	比較例3	比較例4	比較例5
工程1終了時 H ₂ O/NMP(モル/モル)	0.01	0.01	0.01
工程1終了時 DCB転化率(%)	99	99	99
工程2添加 NaOH/Na ₂ S(モル/モル)	0	0.01	0.70
溶融粘度(ポイズ)	1420	1340	230
カルボキシル基量 (μmol/g)	0	5	63
曲げ強度 (kg/cm ²)	1510	1550	1330
曲げ伸び(%)	5.1	5.2	3.8

【0108】

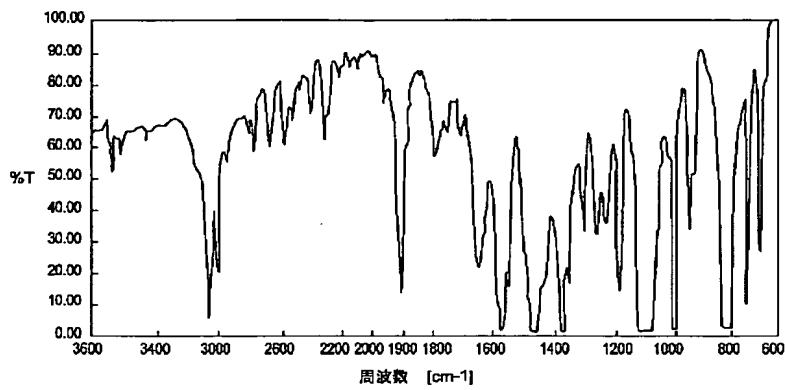
【発明の効果】本発明によれば、高分子量で、かつ、酸又はアルカリと反応性を有する定官能基数が多く、シランカップリング剤との親和性の良好な新規ポリアーレンスルフィド、及びその製造方法、並びに成型品の韌性を飛躍的に向上させることができる新規なポリアーレンスルフィド組成物を提供できる。

【0109】

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例1で製造された新規ポリアーレンスルフィドのIRチャート図である。

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 CN011 EX016 EX036 EX066
EX076 FD010 GM00 GN00
CQ00
4J030 BA03 BA05 BA49 BB29 BC08
BC12 BC18 BF10 BG10 BG27